

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-34850

(43)公開日 平成8年(1996)2月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 69/00

識別記号

NRB

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-171097

(22)出願日 平成6年(1994)7月22日

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 永島 輝久

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒筑波研究所内

(72)発明者 岡田 出穂

茨城県つくば市観音台1丁目25番地12 株

式会社日本触媒筑波研究所内

(54)【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57)【要約】

【目的】 熱的特性、力学的特性、化学的安定性に特に優れた半芳香族ポリアミドを、高価なジアミンを使用したり分離等の煩雑な操作をしたりせずに、簡便に製造すること。

【構成】 ベンジル位に水酸基を有するグリコール類(A)とジニトリル類(B)を加熱して反応させることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【効果】 本発明のポリアミドの製造方法は、熱的特性、力学的特性、化学的安定性に優れた半芳香族ポリアミドを簡便に提供できるため、電気・電子機器用や自動車部品用成形材料として、あるいはテープ、シート、フィルムや繊維などとして産業上の各分野で、広く用いることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) とジニトリル類 (B) を加熱して反応させることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項 2】 ジニトリル類 (B) として芳香族ジニトリル類を使用する請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】 反応触媒として酸を使用し、ジニトリル類 (B) に対して酸の量を 0 を越え 0.05 重量部を越えない範囲で使用する請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 反応希釈溶媒として、双極性非プロトン性溶媒を使用して反応を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアミドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、熱的特性、力学的特性、化学的安定性に特に優れた半芳香族ポリアミドの、簡便な製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ナイロン 6 をはじめとするポリアミドは、力学的特性、成形性、化学的安定性などの点で優れたバランスを有しており、電気・電子機器用や自動車部品用成形材料として、あるいはテープ、シート、フィルムや繊維などとして産業上の各分野で、重要な材料として用いられている。

【0003】 現在ポリアミドの製造方法は主として、ジカルボン酸とジアミンあるいはジカルボン酸塩化物とジアミンを用いる重縮合法が一般的である。この製造方法は反応中に発生する水や塩酸などの脱離成分を除去することが絶対必要条件となっている。このため重縮合法は、仕込原料に対し得られる製品の割合が低い点や、脱離成分を除去するための装置が必要である点などの原理的な問題点を抱えている。これらの重縮合法のもう一つの特徴として、原料にジアミン類を使用することが挙げられる。一般にジアミン類は、ハロゲン化アルキルとアンモニアから製造されるか、ジニトリルを水素添加して製造されるかしており、反応経路や精製法が煩雑であるためコストが高い。このためジアミン類を使用するこれらの製造方法は高価な方法である。

【0004】 このような縮重合反応の例としては、芳香族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸とを出発原料とする直接重縮合法により製造する方法 (特公平 01-14925 号)、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸とを出発原料とする直接重縮合法により製造する方法 (特公昭 63-65205 号)、脂肪族ジアミンと芳香族ジカルボン酸塩化物を出発原料とする界面重縮合法や溶液重縮合法により製造する方法が挙げられる。

【0005】 一方、脱離成分の発生を伴わずに製造する方法として、2 級の水酸基を有するグリコール類とジニ

トリル類を多量の強酸中で反応しポリアミドを製造する方法 (US-2,628,216) や、水酸基を 2 個有するアダマンタン誘導体 (2 級および/または 3 級の水酸基を有する) とジニトリル類を多量の強酸中で反応しポリアミドを製造する方法 (特公昭 45-2024 号) が開示されている。しかしこれらの方法は、反応後の強酸中からポリアミドを回収する必要がある、煩雑でコストが高い製造方法である。

## 【0006】

- 10 【発明が解決しようとする課題】 これまでのポリアミドの製造方法にあった問題点を解決するため、高価なジアミンを使用することなく、しかも強酸を多量に必要とせず、反応後に分離等の煩雑な操作を必要としないポリアミドの製造方法について鋭意研究した結果、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) とジニトリル類 (B) を加熱することによりポリアミドを得ることを見だし本発明を達成した。

## 【0007】

- 【課題を解決する手段】 すなわち本発明は、ベンジル位  
20 に水酸基を有するグリコール類 (A) とジニトリル類 (B) を加熱して反応させることを特徴とするポリアミドの製造方法である。

- 【0008】 本発明に使用するベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) は 1 分子中の 2 個のベンジル位にそれぞれ 1 個ずつのアルコール性水酸基を有する芳香族化合物のことであり、水酸基が付いている炭素は 1 級、2 級、3 級のいずれでも良い。このようなベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) としては、例えば、バラキシリレンジオール、メタキシリレンジオール、オルトキシリレンジオール、3,6-ビス (ヒドロキシメチル) ズレン、2,3-ビス (ヒドロキシメチル) ナフタレン、9,10-ビス (ヒドロキシメチル) アントラセン、2,2'-ビフェニルジメタノール、2,2'-ビス (ヒドロキシメチル) ジフェニルエーテル、1,3-ビス ( $\alpha$ -ヒドロキシエチル) ベンゼン、1,4-ビス ( $\alpha$ -ヒドロキシエチル) ベンゼン、1,3-ビス ( $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、1,4-ビス ( $\alpha$ -ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン等を挙げることができる。これらベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) は単独で使用しても良いしあるいは複数を組み合わせて使用しても良い。

【0009】 本発明に使用するベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) はその他のグリコール類を併用してもよい。その場合は目的の反応を進行させるためにベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) は 80 重量%以上が必要であり、好ましくは 90 重量%以上が必要である。

【0010】 本発明に使用するベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) と併用可能なその他のグリコール類は特に規制はなく、たとえば、エチレングリコー

ル、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、4-ヒドロキシメチルフェネチルアルコール等を挙げることができる。これらグリコール類はベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) に対して単独で併用しても良いしあるいは複数を組み合わせて併用しても良

【0011】本発明の原料となるジニトリル類 (B) は、ジニトリルであれば特に制限はなく、例えば、サクシニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル等の脂肪族ジニトリル類や、フタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリル、2, 6-ジシアノトルエン、2, 6-ジシアノナフタレン、4, 4'-ビフェニルジカルボニトリル、2, 5-ジシアノパラキシレン等の芳香族ジニトリル類を挙げることができ、特に熱的特性、化学的安定性に優れたポリアミドを得るためには、ジニトリル類 (B) として芳香族ジニトリル類を使用することが好ましい。これらジニトリル類 (B) は、単独で使用しても良いし、あるいは複数を組み合わせて使用しても良い。

【0012】本発明の原料の使用割合は、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) 1 モルに対してジニトリル類 (B) 0.3~1.5 モルの範囲であることが好ましく、特に0.8~1.2 モルの範囲が好ましい。ジニトリル類 (B) の使用割合がこの範囲より少ない場合、高分子量のポリアミドが得られず十分な物性が得にくいことがある。またジニトリル類 (B) の使用割合がこの範囲より多い場合副反応が先行し、樹脂は不溶性となることがあり、成形加工が困難となる場合がある。

【0013】本発明は、最終粘度や反応中の粘度の調節等を目的として、水酸基を1個あるいは3個以上有するアルコール類や、シアノ基を1個あるいは3個以上有するニトリル類を使用することができる。その場合の使用量は、水酸基を1個あるいは3個以上有するアルコール類や、シアノ基を1個あるいは3個以上有するニトリル類を全原料に対し20重量%以内、さらには10重量%以内とすることが好ましい。

【0014】本発明は、加熱温度が低すぎる場合、目的の反応が進行しなかったり、他の反応が先行して樹脂の物性が低下したりすることがある。また加熱温度が高すぎる場合、副反応や分解反応が起こり樹脂の物性が低下することがある。そのため加熱温度は80℃以上320℃以下の範囲であることが好ましく、特に130℃以上300℃以下の範囲が好ましい。

【0015】本発明のベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) とジニトリル類 (B) を加熱して反応さ

せる際に、触媒の存在下に反応を行うことができる。触媒としては、酸や酸を発生し得る錯塩類であれば問題ない。ここでいう酸とは、ブレンステッド酸とルイス酸の両者を示す。ブレンステッド酸とはプロトンを放つ物質のことであり、例えば塩酸、硫酸、発煙硫酸、リン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを挙げることができる。ルイス酸とは電子対を受ける物質のことであり、例えばフッ化ホウ素、塩化アルミ、塩化鉄、塩化亜鉛、塩化錫などを挙げることができる。これらの酸は、1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】触媒の使用量としては、ジニトリル類 (B) 100重量部に対し0重量部を越え5重量部以下とすることが好ましい。添加しない場合は、目的の反応速度が得られない場合があり、5重量部を越えた場合は、得られるポリアミドの物性が低下するなどの問題点を生ずることがあるため、煩雑な精製工程が必要となる。

【0017】本発明のベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) とジニトリル類 (B) を加熱して反応させる際に、無溶媒で反応できるが、反応速度の制御や粘度調節等を目的として、反応希釈溶媒が使用できる。反応希釈溶媒としては各種有機溶媒を用いることができる。溶媒の種類には特に制限はないが、得られるポリアミドを良く溶解し得るジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルスルホキシドやジフェニルスルホキシド等の双極性非プロトン性溶媒が好ましい。

【0018】本発明は、常圧で反応できるが、反応時間短縮のため、密閉容器中において大気圧より高い圧力で反応することもできる。

【0019】本発明は、得られる樹脂の使用法により、顔料、結晶核剤、可塑剤、紫外線吸収剤などの添加剤を使用することができる。添加剤の添加時期は特に制限なく、反応前、反応中、反応後のいずれでも良い。

【0020】本発明は、原料の添加方法、反応器の形式、攪拌方法、樹脂の取り出し方法や精製方法などで特に制限を受けることはない。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲がこれら実施例のみに制限されるものではない。

【0022】実施例1

攪拌機、温度計、減圧用バルブ、窒素ガス導入用バルブを備えた1リットルステンレス製容器に、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類 (A) としてパラキシレンジオール138g (1モル)、ジニトリル類 (B) としてイソフタロニトリル128g (1モル) および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン266gを仕込ん

だ。室温下において容器内を窒素ガス置換し、攪拌しながら280℃で8時間加熱した。加熱終了後、内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体197gを得た。収率は74%であった。パーキンエルマー社製フーリエ変換IR1600シリーズ（以下単にIRと略す）によりポリアミドであることを確認した。（赤外吸収スペクトルを図1に示す。）また、反応溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 【0023】実施例2

攪拌機、温度計、減圧用バルブ、窒素ガス導入用バルブを備えた1リットルステンレス製容器に、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類（A）としてメタキシリレンジオール138g（1モル）、ジニトリル類（B）としてテレフタロニトリル128g（1モル）および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン266gを仕込んだ。室温下において容器内を窒素ガス置換し、攪拌しながら280℃で8時間加熱した。加熱終了後、内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体189gを得た。収率は71%であった。IRによりポリアミドであることを確認した。また、反応溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 【0024】実施例3

攪拌機、温度計、減圧用バルブ、窒素ガス導入用バルブを備えた1リットルステンレス製容器に、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類（A）としてパラキシリレンジオール173g（1.3モル）、ジニトリル類（B）としてテレフタロニトリル93g（0.7モル）および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン266gを仕込んだ。室温下において容器内を窒素ガス置換し、攪拌しながら280℃で8時間加熱した。加熱終了後、内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体104gを得た。収率は54%（テレフタロニトリル換算）であった。IRによりポリアミドであることを確認した。また、反応溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 実施例4

攪拌機、温度計、減圧用バルブ、窒素ガス導入用バルブを備えた1リットルステンレス製容器に、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類（A）としてパラキシリレンジオール117g（0.8モル）、ジニトリル類（B）としてテレフタロニトリル149g（1.1モル）および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン266gを仕込んだ。室温下において容器内を窒素ガス置

換し、攪拌しながら280℃で8時間加熱した。加熱終了後、内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体115gを得た。収率は51%（パラキシリレンジオール換算）であった。IRによりポリアミドであることを確認した。また、反応溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 【0025】実施例5

10 攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入口を備えた1リットルガラス製四ツ口フラスコに、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類（A）としてパラキシリレンジオール138g（1モル）、ジニトリル類（B）としてイソフタロニトリル128g（1モル）および溶媒としてN-メチル-2-ピロリジノン266gを仕込んだ。室温下において容器内を窒素ガス置換し、攪拌しながら200℃で24時間加熱した。加熱終了後、内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体128gを得た。収率は48%であった。IRによりポリアミドであることを確認した。また、反応溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 【0026】実施例6

攪拌機、温度計、減圧用バルブ、窒素ガス導入用バルブを備えた1リットルステンレス製容器に、ベンジル位に水酸基を有するグリコール類（A）としてパラキシリレンジオール138g（1モル）、ジニトリル類（B）としてイソフタロニトリル128g（1モル）および酸として酸化アンチモン0.29g（1ミリモル）を仕込んだ。室温下において容器内を窒素ガス置換し、攪拌しながら280℃で4時間加熱した。加熱終了後、N-メチル-2-ピロリジノン190gを投入溶解させてから内容物を取り出し、酢酸エチル2リットル中に投入した。沈澱物を減圧乾燥し、粉末固体130gを得た。収率は49%であった。IRによりポリアミドであることを確認した。また、希釈溶媒であるN-メチル-2-ピロリジノンおよび沈澱用溶媒である酢酸エチルは、蒸留により容易に回収でき、再使用することができた。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の製造方法は、熱的特性、力学的特性、化学的安定性に優れた半芳香族ポリアミドを簡便に提供できるため、電気・電子機器用や自動車部品用成形材料として、あるいはテープ、シート、フィルムや繊維などとして産業上の各分野で、広く用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1で得られたポリアミドの赤外（IR）スペクトルである。

【図 1】

